

SÉRIE A, n° 294

N° D'ORDRE : 318

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Mention Sciences)

PAR

Jean FISCHER

Ingénieur-Chimiste I. C. S.

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude des sels de diazonium.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 7 *noy*^{br} 1934, devant la Commission d'examen

Président : M. BLAISE.

Examineurs : { M^{me} RAMART-LUCAS.
M. HACKSPILL.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1934

SÉRIE A, n° 294
N° D'ORDRE : 318

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Mention Sciences)

PAR

Jean FISCHER

Ingénieur-Chimiste I. C. S.

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des sels de diazonium.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1934, devant la Commission d'examen

Président : M. BLAISE.

Examineurs : { M^{me} RAMART-LUCAS.
 { M. HACKSPILL.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen. C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Professeurs honoraires	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.
	H. LEBESGUR.	E. GOURSAT.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.
	A. LEDUC.	GUILLET.
	EMILE PICARD.	PÉCHARD.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET. T	Electrotechnique générale.	Eugène BLOCH. . T	Physique théorique et physique céleste.
G. BERTRAND. . . T	Chimie biologique.	G. BRUHAT. . . .	Physique.
N. T	Physique générale.	E. DARMOIS. . . .	Physique.
M. CAULLERY. . . T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	A. DEBIERNE. . . .	Radioactivité.
G. URBAIN. . . . T	Chimie générale.	A. DUFOUR. . . . T	Physique (P. C. B.).
Emile BOREL. . . T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	L. DENOYER.	Optique appliquée.
N. T	Aviation.	A. GUILLIERMOND. T	Botanique (P. C. B.)
Jean PERRIN. . . T	Chimie physique.	M. JAVILLIER. . . .	Chimie biologique.
H. ABRAHAM. . . T	Physique.	L. JOLEAUD.	Paléontologie.
E. CARTAN. . . . T	Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY. . . .	Zoologie.
M. MOLLIARD. . . T	Physiologie végétale.	N.	Chimie physique.
L. LAPICQUE. . . T	Physiologie générale.	F. PICARD.	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
E. VESSIOT. . . . T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Henri VILLAT. . . T	Mécanique des fluides et applications.
A. COTTON. . . . T	Physique.	Ch. JACOB. T	Géologie.
J. DRACH. T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	P. PASCAL. T	Chimie minérale.
Charles FABRY. . T	Physique.	M. FRÉCHET. . . . T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique
Charles PÉREZ. . T	Zoologie.	E. ESCLANGON. . . T	Astronomie.
Léon BERTRAND. T	Géologie structurale et géologie appliquée.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
E. BLAISE. T	Chimie organique.	H. BÉGHIN. T	Mécanique physique et expérimentale.
R. LESPIEAU. . . T	Théories chimiques.	FOCH.	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER. . . . T	Physiologie comparée.	PAUTHENIER.	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD. . . . T	Biologie expérimentale.	De BROGLIE. . . . T	Théories physiques.
N. T	Botanique.	CHRÉTIEN.	Optique appliquée.
N. T	Chimie appliquée.	P. JOB.	Chimie générale.
M. GUICHARD. . .	Chimie minérale.	LABROUSTE.	Physique du Globe.
Paul MONTEL. . . T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	PRENANT.	Zoologie.
P. WINTREBERT. T	Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	BOHN.	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSQ. . . . T	Biologie maritime.	COMBES.	Sciences naturelles (P.C.B.).
G. JULIA. T	Application de l'analyse à la Géométrie.	GARNIER.	Calcul différentiel.
C. MAUGUIN. . . . T	Minéralogie.	PÉRÈS.	Mécanique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY . .	Pétrographie.	HACKSPILL.	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD. . . . T	Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.	Physiologie générale.
A. DENJOY. T	Calcul différentiel et calcul intégral.	TOUSSAINT.	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD. T	Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.	Physique (P. C. B.).
		G. RIBAUD. T	Hautes températures.
		CHAZY.	Mécanique rationnelle.
		GAULT.	Chimie (P. C. B.).
		CROZE.	Physique.
		DUPONT.	Chimie (P. C. B.).
		LANQUINE.	Géologie.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire... D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

Ce travail a été entièrement exécuté au laboratoire de Monsieur BATTEGAY, Directeur de l'Ecole de Chimie de Mulhouse. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour l'intérêt et la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

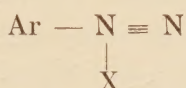
https://archive.org/details/IA41552007_0041

Contribution à l'Étude des sels de diazonium

Introduction.

Les sels de diazonium, qui constituent les produits de réaction normaux de l'acide nitreux sur les solutions acides d'amines primaires aromatiques, comprennent des représentants auxquels certaines propriétés particulières et distinctives semblent assigner une constitution spéciale.

La structure des sels de diazonium normaux est caractérisée par le complexe d'atomes très réactif :



où le radical aromatique Ar relié à deux atomes d'azote, dont l'un est penta et l'autre trivalent, fait en général fonction de cation et X celle d'anion.

En ce qui concerne les propriétés, les sels de diazonium normaux sont le plus fréquemment incolores, très altérables et facilement solubles dans l'eau en donnant des solutions d'allure nettement saline au point d'être comparables aux solutions des sels alcalins ou des sels d'ammonium quaternaires.

Les représentants spéciaux tout en étant également

de nature saline sont cependant doués d'une coloration jaune intense, relativement peu solubles et remarquablement stables. Il s'agit entre autres notamment du produit de l'action de l'acide nitreux sur des solutions de sels de la p. amino-diphénylamine.

La structure moléculaire des sels diazoïques qui en résultent a déjà fait autrefois l'objet de controverses (1) qui ont rebondi récemment d'une façon plus particulière à l'occasion de brevets d'invention dont l'industrie tire parti pour la production d'images photographiques.

Le sel diazoïque dérivant de la p. amino-diphénylamine n'est en réalité stable qu'à l'abri de la lumière ; il subit au contraire, lorsqu'il est exposé à celle ci, une décomposition nette et immédiate, en donnant des produits incolores dans certaines conditions. Le fait de supporter d'autre part l'addition de naphthols ou d'autres termes de copulation appropriés sans donner lieu à une réaction avant d'avoir été traité avec un alcali, permet la production pratique d'un papier photographique. Il suffit d'imprégner le papier avec le mélange mentionné en prenant la précaution de le maintenir dans l'obscurité jusqu'au moment de son emploi. Ce papier sensible à la lumière se prête d'une façon parfaite à la reproduction d'images photographiques. Le papier imprégné est simplement irradié

1. Jacobson : *Liebigs Annalen*, 1895, t. 287, p. 131.

Hantzsch : *D. Ch. G.*, 1902, t. 35, p. 888 et 1912, t. 45, p. 3011.

Morgan et Micklethwait : *Chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 602.

sous un cliché à reproduire jusqu'à ce que les parties touchées par la lumière soient décolorées. En traitant à présent le papier avec de l'ammoniaque par exemple, le sel diazoïque et le naphthol copulent aux parties abritées vis-à-vis des rayons lumineux et créent une image colorée du cliché.

Ce mode opératoire fait précisément l'objet des brevets d'application (1) qui essaient de protéger dans la reproduction photographique par diazotypie, l'emploi de tout sel diazoïque répondant à l'espèce de celui qui dérive de la p. amino-diphénylamine. Ces sels diazoïques sont spécifiés par une structure moléculaire particulière qui a suscité des appréciations discordantes, lesquelles nous ont incité nous-mêmes à les examiner dans le présent travail.

Dans un premier chapitre, nous faisons l'historique et la théorie du problème en détaillant les différentes conceptions qui ont été énoncées jusqu'à présent.

Dans un second chapitre, nous essayons de donner les preuves expérimentales qui montrent que les sels diazoïques dérivant de la p. amino-diphénylamine ne peuvent répondre qu'à un sel de diazonium normal. Nous montrons en particulier et en accord avec d'autres auteurs que la structure de ce sel de diazonium n'est pas à confondre avec celle du dérivé également diazoïque qui prend naissance dans l'action d'alcali sur ce sel.

1. Brevets Kalle et Cie à Biebrich. D. R. P. 422.972 (1924). Brevet Suisse 123.859 (1925).

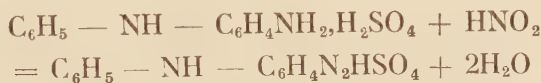
Dans un troisième chapitre, nous décrivons des sels de diazonium dont la structure normale ne peut être même théoriquement mise en doute et qui néanmoins présentent les particularités essentielles du sel diazoïque obtenu avec la p. amino-diphénylamine.

Ces appuis expérimentaux d'ordre exclusivement chimique sont confirmés par des investigations physiques dans un quatrième chapitre, où nous décrivons les résultats obtenus par l'analyse spectrale.

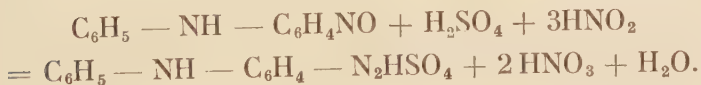
CHAPITRE I

Partie historique et théorique.

Le premier sel diazoïque dérivé de la p. amino-diphénylamine a été obtenu par Ikuta (1) qui isole le sulfate en 1888. Dans son mémoire, l'auteur indique deux modes de préparation consistant : soit dans la diazotation, d'après la méthode courante, d'une suspension de p. amino-diphénylamine dans un excès d'acide sulfurique dilué, par le nitrite de soude :



soit dans le traitement d'une solution sulfurique diluée de p. nitroso-diphénylamine par un excès de nitrite de soude d'après une réaction trouvée par O. Fischer et Hepp :



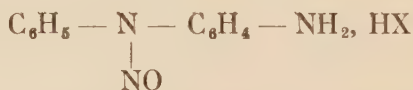
Quelle que soit la méthode de préparation, l'auteur obtient le sulfate diazoïque assez peu soluble pour

1. *Liebigs Annalen*, 1888, t. 243, p. 281.

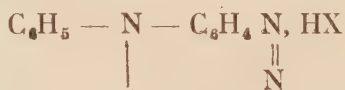
précipiter pendant l'opération. Le composé est fortement coloré en jaune et stable au point de pouvoir être recristallisé dans l'eau chaude, mais d'après l'auteur il se décompose en verdissant et en se résinifiant lorsqu'on l'expose à la lumière. Par addition d'alcali à une solution refroidie du sel diazoïque, Ikuta observe la formation d'un précipité brun rouge très instable.

Ces dernières propriétés assez particulières devaient être dans la suite l'objet de différentes recherches.

Jacobson (1) se basant sur le fait qu'une coloration rouge fugitive se produit régulièrement au commencement de la diazotation, suppose la formation intermédiaire de nitrosamine :



qui donnerait avec élimination d'une molécule d'eau, un sel diazoïque de structure répondant à un sel de diazoimine cyclisée :



Cette dernière structure, de l'avis de cet auteur, expliquerait par ailleurs la stabilité exceptionnelle du composé.

A la suite de ces considérations, A. Hantzsch (2),

1. *Liebigs Annalen*, 1895, t. 287, p. 131.

2. *D. Ch. G.*, 1902, t. 35, p. 888.

reprenant l'étude du problème, envisage les différentes formules susceptibles d'être attribuées aux sels diazoïques dérivés de la p. amino-diphénylamine.

Outre la formule normale des sels de diazonium :



et la formule cyclique de Jacobson :



l'auteur tient compte d'une troisième formule présentant une structure quinoïde :



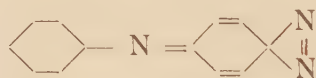
Mais considérant que la coloration peut se trouver dans le cas de certains sels diazoïques de constitution normale indubitable tels que le diiode-diazo-benzène, le diazofluorène, le diazophénanthrène, qu'il en est de même quant à la stabilité, et que d'autre part des sels du type II ou III devraient être fortement hydrolysés en solution aqueuse, ce qui n'est pas le cas ici, Hantzsch conclut à la formule d'un sel de diazonium normal. Toutefois en tenant compte du fait que le sel diazoïque dérivant de la p. amino-diphénylamine traité avec un alcali donne un composé insoluble dans l'eau, très instable, exempt aussi bien d'acide sulfurique que d'alcali et répondant d'une

façon incontestable à la formule globale $C_{12}H_9N_3$, l'auteur ne croit pas pouvoir être formel au sujet de la formule de constitution du sel diazoïque. Par contre, d'après le même auteur, le composé obtenu par l'alcali serait un anhydride diazoïque dérivant d'un hydroxyde diazoïque (diazohydrate) hypothétique intermédiaire. Cette désignation d'anhydride diazoïque par laquelle on peut aussi bien comprendre une structure de quinonediazide qu'une structure de diazoimine prête, à notre avis, à équivoque. Il n'est d'ailleurs en effet nullement prouvé que le dérivé soit précédé de la formation d'un hydroxyde diazoïque qui donne réellement lieu à un départ d'eau.

Quoi qu'il en soit, l'auteur finit par admettre, en raisonnant par analogie avec la constitution de quinonediazides attribuée par L. Wolff (1) aux diazophénols



que le composé possède une structure de phényl-imino-quinonediazide :



Ce rapprochement peut paraître inopportun par le fait qu'on connaît des diazo-oxydes qui, en suivant la proposition de L. Wolff, seraient à considérer comme des quinonediazides, mais où cette conception se

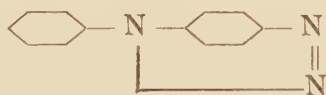
1. *Liebigs Annalen*, 1900, t. 312, p. 126.

heurte à l'impossibilité d'une répartition convenable des valences. Nous rappelons que, pour cette raison, MM. M. Battegay et A. Wolff (1) avaient conclu à des produits cyclisés présentant une structure de diazoxyde ou de diazonium-sulfonate interne. En particulier, en ce qui concerne l'acide diazo-naphtol sulfonique J (2 — 5 — 7), les auteurs envisageant les formules répondant à ces deux conceptions :



optent pour des raisons particulières pour la seconde, le composé étant dépourvu de toute acidité.

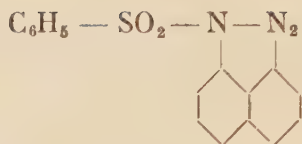
De même à l'égard du produit de l'action d'alcali sur un sel diazoïque dérivant de la p. amino-diphénylamine, Morgan et Micklethwait (2) croient devoir rejeter la constitution de quinonediazide et préconiser la formule cyclique de diazoimine :



Les auteurs appuient leur conception entre autres sur la similitude des propriétés chimiques de ces composés avec celles d'une péri-diazoimide de la série naphtalénique

1. *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 33, p. 1481.

2. *Chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 606.



où une constitution quinoïde est impossible. Il faudrait là encore faire intervenir des liaisons pontales invraisemblables.

Bien après sa première publication, A. Hantzsch, en collaboration avec J. Lifschitz (1), observe que le spectre d'absorption des sels diazoïques colorés et précisément de celui dérivant de la p. amino-diphénylamine, ne se différencie pas d'une façon caractéristique du spectre d'absorption des sels diazoïques ordinaires. Ce fait semblant réfuter l'attribution d'une constitution spéciale aux sels diazoïques dérivant de la p. amino-diphénylamine, on pouvait donc considérer la question comme tranchée.

C'est alors que des brevets (2) concernant l'application de ces composés en diazotypie essayèrent de protéger d'une façon générale tout sel diazoïque pouvant être considéré comme un « anhydride diazoïque au sens plus élargi du mot » (3). A l'appui de cette conception d'anhydride diazoïque, le brevet mentionnait la formule de constitution suivante où le sel résul-

1. *D. Ch. G.*, 1912, t. 45, p. 3011.

2. D. R. P. 422.972 (1924). Brevet Suisse 123.859 (1925). B. F. 558.465.

3. *Diazoanhydride im weiteren Sinne des Wortes* [D. R. P. 422.972 (1924)].

terait d'une addition moléculaire d'acide à la phényl-
imino-quinonediazide :

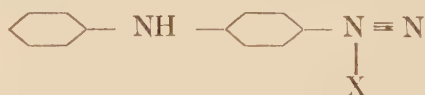


1. Brevet Suisse 123.859 (1925).

CHAPITRE II

Constitution des sels diazoïques dérivant de la p. amino-diphénylamine.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que trois structures différentes peuvent être attribuées théoriquement à un sel diazoïque dérivant de la p. amino-diphénylamine. Les formules qui sont à envisager à cet égard sont tout d'abord celles représentant la structure d'un sel de diazonium normal :



puis une formule répondant à une constitution de diazoimine cyclisée :



et enfin une troisième présentant une structure de phényl-imino-quinonediazide :



Il importait de voir laquelle des trois formules était appuyée expérimentalement.

Parmi les sels diazoïques dérivés de la p. amino-diphénylamine, le nitrate (1), le chlorure (2) et le sulfate ont été isolés et étudiés; ce ne fut cependant que le sulfate qui donna lieu aux investigations qui nous intéressent.

Dans nos recherches, nous avons préféré recourir, pour des raisons de comparaison expliquées dans la suite, à un sel encore plus maniable que le sulfate, à savoir le fluoborate préparé d'après le principe de la méthode de E. Wilke-Dörfurth et G. Balz (3). Ce procédé est de date relativement récente et est basé sur le manque de solubilité des fluoborates diazoïques qui précipitent lorsqu'on ajoute aux solutions de sels diazoïques habituels, chlorures ou sulfates, une solution aqueuse d'acide fluoborique HBF_4 .

Cet acide est préparé par dissolution de la quantité calculée d'acide borique $\text{Bo}_3 \text{H}_3$ (31 gr.) dans l'acide fluorhydrique à 40 % (100 gr.). Il faut employer bien entendu des récipients en verre paraffinés intérieurement et maintenir le mélange à basse température, car la réaction est fortement exothermique.

La diazotation de la p. amino-diphénylamine se fait de la manière habituelle par traitement à 0° d'une solution de l'amine (1,2 gr.) dans de l'acide chlorhydrique dilué 1 : 3 (30 cmc.) par addition goutte à

1. Bamberger : *D. Ch. G.*, 1898, t. 31, p. 1515.

2. J. Schmidt et W. Maier : *J. pr. chem.*, 1931, t. 132, p. 153.

3. *D. Ch. G.*, 1927, t. 60, p. 115.

goutte de nitrite de soude (0,51 gr.) en solution concentrée.

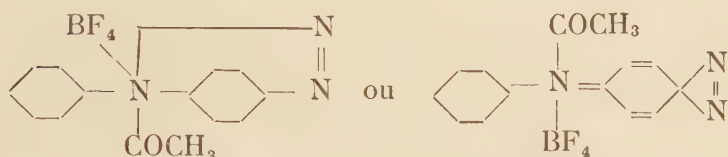
La solution prend d'abord une teinte rouge foncé qui vire au jaune vers la fin de l'opération. Après filtration d'un peu d'impuretés, la solution limpide est additionnée d'acide fluoborique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le fluoborate se sépare immédiatement et peut être purifié par recristallisation dans l'eau chaude qu'il supporte sans altération. Le composé parfaitement cristallisé possède alors comme le sulfate une coloration jaune intense et vive et est caractérisé par un point de décomposition de 140° , supérieur de 20° à celui du sulfate (pt de décomposition : 120°). Par ailleurs sa solubilité est nettement inférieure à celle du sulfate.

DOSAGE D'AZOTE : subst. 5,485 ; $v = 0,730$ cmc. ; $t = 24^{\circ}$; $p = 739$ mm. ; soit 14,60 % N ; calculé pour $C_{12}H_{10}N_3BF_4$: 14,80 % N.

Nous nous sommes proposés alors de préparer un sel diazoïque de structure très voisine, mais indubitablement normale, dans le but de faire la comparaison de ses propriétés avec celles du fluoborate diazoïque dont il vient d'être question. Nous obtenons un composé répondant à ces conditions par diazotation de la N-acétyl-p. amino-diphénylamine, et afin de pouvoir séparer le sel diazoïque d'une façon convenable, nous avons précisément dû recourir à son fluoborate.

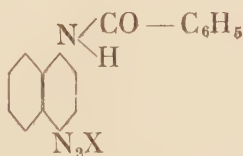


La structure moléculaire de ce dérivé ne peut être mise en doute. En effet, la présence du groupement acétyle fixé sur l'atome d'azote iminique ne saurait être compatible avec une constitution de diazoimine ou de quinonediazide, à moins d'admettre des formules où l'anion BF_4^- serait fixé également sur l'atome d'azote central, telles que



L'absence de basicité de l'acétyle-diphénylamine ne permet pas d'envisager de telles éventualités. De ce fait, seule une structure de sel de diazonium normal peut entrer en ligne de compte.

Déjà Morgan et Couzens (1), étudiant entre autres le sel diazoïque dérivant de la N-monobenzoyl-naphtylènediamine 1-4,



avaient constaté que la stabilité et la coloration de ce dérivé ne sont pas notablement changées lorsqu'on

1. *Chem. Soc.*, 1910, t. 97, p. 1691.

substitue un groupement éthyle à l'atome d'hydrogène mobile fixé sur l'azote. Les propriétés du composé ne permettent donc pas de lui assigner une constitution spéciale. Celles-ci seraient plutôt dues, d'après les mêmes auteurs, à la présence simultanée du groupement diazoïque et d'un noyau de complexité spéciale.

Faisant les mêmes considérations théoriques, nous nous sommes proposés de voir si ces analogies de propriétés pouvaient se retrouver entre le sel diazoïque dérivant de la p. amino-diphénylamine déjà décrit et celui dérivant de la N-acétyle-p. amino-diphénylamine que nous nous proposons d'obtenir.

La préparation de ce dernier ne présente aucune difficulté. Nous avons d'abord acétylé la p. nitrodiphénylamine (14 g.), d'après les données de F. Kehrman et E. Baumgartner (1), en opérant avec l'anhydride acétique (110 g.) en présence de chlorure de zinc à ébullition pendant 2 h. 1/2.

Le dérivé acétylé (22 gr.) a ensuite été réduit par la limaille de fer (22 gr.) et l'acide acétique glacial (55 cmc.) en présence d'alcool à 50 % (110 cmc.) selon les indications de Gibson et Johnson (2).

La diazotation de la N-acétyle-p. amino-diphénylamine ainsi obtenue est mentionnée dans un brevet des Etablissements Bayer de Leverkusen (3), mais un

1. *Helv. Chem. Acta*, 1926, t. 9, p. 673.

2. *Chem. Soc.*, 1928, p. 1286.

3. D. R. P. 296-964. *Frđl.* 1916-1921, t. XIII, p. 486.

sel diazoïque n'avait pas été isolé et décrit jusqu'à présent.

Nous avons effectué la diazotation en traitant à 0° l'amine (1,1 gr.) dissoute dans de l'acide chlorhydrique 1 : 3 (30 cmc.) par du nitrite de soude (0,4 gr.) en solution concentrée.

La solution colorée en jaune est traitée ensuite par de l'acide fluoborique et le sel diazoïque se sépare sous forme de belles aiguilles pour ainsi dire incolores.

Recristallisé dans l'eau chaude sans décomposition il possède un point de décomposition constant de 128°.

DOSAGE D'AZOTE : subst. 5,490 mg. ; $v = 0,650$ cmc. $t = 24^{\circ}$; $p = 742$ mm. soit 13,13 % N ; calculé pour $C_{14}H_{12}ON_3BF_4$: 12,93 % N.

Il est à remarquer que le point de décomposition de 128° n'est inférieur que de 12° à celui du fluoborate diazoïque dérivant de la p. amino-diphénylamine. La décomposition thermique n'est pour les deux dérivés ni instantanée ni brusque, elle se fait au contraire progressivement et est accompagnée d'un dégagement abondant de fumées de fluorure de bore.

A la température ordinaire et dans l'obscurité, nous avons pu conserver les deux substances pendant plusieurs mois sans décomposition perceptible. Le composé N-acétylé, pour ainsi dire incolore à l'état solide, donne lieu malgré les purifications répétées à des dissolutions aqueuses jaune clair. Cette coloration est

peut-être attribuable au phénomène de dissociation électrolytique que subit le sel et qui entraînerait un état de non saturation coordinative d'un des atomes de la molécule (peut-être l'atome d'azote iminique). Une ébullition même assez prolongée ne supprime pas le pouvoir de copulation de ces solutions qui sont à cet égard tout à fait comparables à celles du composé diazoïque dérivant de la p. amino-diphénylamine.

Soumis à l'action de la lumière, le dérivé N-acétylé subit à l'état solide une décomposition caractérisée par un brunissement qui apparaît après quelque temps.

Une dissolution aqueuse à 0,2 % environ, exposée à la lumière solaire, est intégralement décomposée au bout de trois heures environ, et si l'on a pris la précaution d'ajouter un peu d'acide minéral à la solution, pour éviter toute copulation avec les produits de décomposition, on obtient finalement une solution incolore. Cet essai peut se poursuivre quantitativement par la méthode préconisée par J. Schmidt et W. Maier (1) où l'azote dégagé est recueilli dans un azotomètre.

Une solution aqueuse et légèrement acide contenant un poids connu du composé diazoïque est versée dans un flacon laveur à l'abri de la lumière. Ce flacon, relié d'une part à un appareil à gaz carbonique et d'autre part à un azotomètre garni d'une solution de potasse caustique, est alors purgé d'air au moyen d'un fort courant de gaz carbonique et ensuite soumis à l'action de la

1. *D. Ch. G.* 1931, t. 64, p. 778.

lumière solaire. La décomposition se traduit bientôt par une évolution d'azote et une décoloration progressive qui se poursuivront jusqu'à la fin de l'opération. A ce moment on fait passer tout l'azote dégagé dans l'azotomètre par un courant de gaz carbonique et on fait la lecture comme pour un dosage d'azote ordinaire.

Nous avons ainsi pu vérifier la décomposition photochimique des solutions de fluoborates diazoïques dérivant soit de la p. amino-diphénylamine soit de la N-acétyle-p. amino-diphénylamine :

DOSAGES D'AZOTE PAR PHOTOANALYSE :

1^o Fluoborate diazoïque dérivant de la p. amino-diphénylamine :

Subst. 0,3140 gr. ; $v = 26,5$ cmc. ; $t = 23^{\circ}$; $p = 751$ mm. .
soit 9,60 % N ; calculé pour $C_{12}H_{10}N_3BF_4$ (Azote diazoïque) :
9,89 % N.

Durée de la décomposition en plein soleil : 1 heure 1/4.

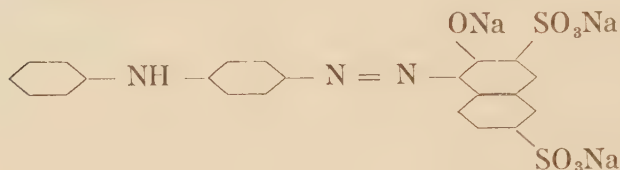
2^o Fluoborate diazoïque dérivant de la N-acétyle-p. amino-diphénylamine :

Subst. 0,2225 gr. ; $v = 16,9$ cmc. ; $t = 25^{\circ}$; $p = 750$ mm.
soit 8,61 % N ; calculé pour $C_{14}H_{12}ON_3BF_4$ (azote diazoïque) :
8,61 % N.

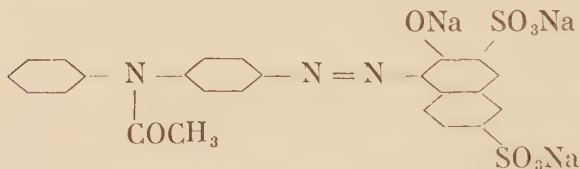
Durée de la décomposition en plein soleil : 3 heures.

Les solutions du dérivé N-acétylé se décomposent environ trois fois plus lentement que celles du dérivé non acétylé. Dans les deux cas nous avons vérifié l'intégralité de la décomposition en traitant la solution avec un terme de copulation, le β naphthol par exemple, qui ne donnait plus lieu à la formation d'un colorant azoïque.

Par ailleurs il a été établi que les solutions de sels diazoïques dérivant de la p. amino-diphénylamine possèdent la propriété de ne pas s'unir en solution neutre et notamment acide à un terme de copulation comme le sel R par exemple. Au contraire en milieu alcalin il y a formation d'un colorant azoïque rouge violacé de formule suivante :



Le dérivé N-acétylé se comporte pour ainsi dire comme sa substance mère non acétylée, avec peut-être une tendance légèrement accusée de s'unir en milieu neutre ou même acide au sel R. Cette copulation ne se déclanche d'une façon normale qu'en milieu alcalin et donne le colorant azoïque rouge violacé suivant :



En ce qui concerne l'action des alcalis sur les sels diazoïques normaux, on sait que les bases, comme la potasse par exemple, conduisent en fin de compte à des diazotates ou isodiazotates de formule générale :



Les sels diazoïques dérivant de la p. amino-diphénylamine ne présentent pas cette allure réactionnelle.

Une solution du sulfate ou du fluoborate, refroidie et traitée par la potasse, donne un précipité brun rouge insoluble dans l'eau et très instable. Eminemment explosif à l'état sec, le composé mis en suspension dans l'eau et traité ensuite par un acide minéral à basse température régénère, en grande partie du moins, le sel diazoïque primitif. Cette constatation, n'ayant d'ailleurs pas nécessairement de rapport décisif avec la constitution du sel diazoïque, a été faite tout d'abord par Morgan et Micklethwait (1) et confirmée récemment d'une manière plus précise par MM. A. Kling et R. Schmutz (2).

Malgré l'instabilité du produit obtenu par l'alcali, celui-ci a pu être analysé par différents auteurs (3). Les résultats des dosages lui assignent incontestablement la formule globale $C_{12} H_9 N_3$. Nous avons fait valoir au précédent chapitre les arguments en faveur d'une structure de diazoimine cyclisée.



Au contraire, les sels diazoïques dérivant de la N-acétyl-p. amino-diphénylamine se comportent avec les alcalis comme des sels de diazonium normaux. Une solution du fluoborate traitée par de la potasse ne donne aucun précipité ; le diazotate qui se forme

1. *Chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 606.

2. *Cr. Ac. Sc.*, 1932, t. 194, p. 1585.

3. A. Hantzsch : *D. Ch. G.*, 1902, t. 35, p. 896.

MM. M. Battegay et H. Silbermann : Communication privée.

vraisemblablement est assez soluble pour ne pas précipiter dans les conditions de dilution où nous avons opéré. Par suite de la présence du groupement acétyle sur l'atome d'azote central, il ne peut évidemment pas y avoir formation de diazoimine.

Les différentes considérations que nous venons de faire montrent que la substitution du groupement acétyle à l'atome d'hydrogène fixé sur l'azote iminique dans un sel diazoïque dérivant de la p. amino-diphénylamine n'exerce au fait une influence transcendante que dans la réaction avec les alcalis. La coloration jaune, bien que moins accentuée se retrouve en solution, les points de décomposition des deux sels sont voisins, la copulation présente une allure sensiblement identique et la vulnérabilité à la lumière également.

On ne peut donc pas se baser sur ces propriétés pour attribuer aux sels diazoïques dérivant de la p. amino-diphénylamine une constitution particulière.

Nous venons de voir que le sel diazoïque dérivant de la N-acétyle-p. amino-diphénylamine donnait des solutions jaunes. En raisonnant par analogie cette coloration ne peut être imputée, comme nous le disions plus haut, qu'à la nature désaturée du cation diazoïque et il paraît vraisemblable que le centre de cette désaturation soit constitué par l'atome d'azote iminique conjointement avec le groupement diazoïque et les deux noyaux benzéniques. Cette hypothèse suppose que le degré de désaturation est plus grand

lorsque cet atome d'azote iminique fixe un atome d'hydrogène que lorsqu'il est relié à un groupement acétyle.

La sensibilité à la lumière, qui est d'ailleurs commune à presque tous les sels diazoïques, l'est à notre avis plus grande par suite de l'absorption plus prononcée de rayons ultra-violetts actifs, qui se produit effectivement dans les cas qui nous intéressent dans la région spectrale comprise entre 3.400 et 4.000 Å.

Cette dernière hypothèse demanderait, il est vrai, à être étayée d'investigations plus développées, que nous nous proposons d'entreprendre par la suite.

Malgré les propriétés sensiblement identiques des deux composés, l'application du dérivé N-acétylé en diazotypie présente la difficulté très gênante de ne pouvoir permettre, comme dans le cas des sels diazoïques dérivant de la p. amino-diphénylamine, d'observer la fin de l'irradiation utile qui dans ce dernier cas se traduit par une décoloration. Le dérivé N-acétylé est trop peu coloré pour permettre ce contrôle ; en prenant toutefois la précaution de déterminer la durée d'irradiation la plus favorable par des témoins, la production de photocopies est parfaitement exécutable.

Signalons encore qu'en possession des deux fluorates nous pensions obtenir par leur décomposition thermique les dérivés fluorés correspondants, d'après le principe de Balz et Schiemann (1). La réaction mène dans notre cas à une masse charbonneuse.

1. *D. Ch. G.*, 1927, t. 60, p. 1186.

CHAPITRE III

Dérivés de la p. amino-diphénylamine, du 3 amino-carbazol et de l'oo'-ditolylamine.

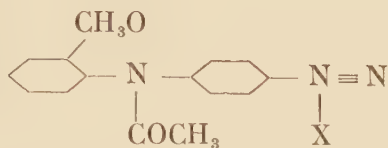
Les propriétés des sels diazoïques dérivant de la N-acétyle-p. amino-diphénylamine peuvent être modifiées par l'introduction dans la molécule de substituants appropriés.

Déjà Ruff et Stein (1) avaient montré que l'introduction de certains termes de substitution comme le groupement NO_2 , l'atome de chlore en position para ou ortho par rapport au groupement diazoïque, avait une action favorable sur la sensibilité à la lumière d'un sel diazoïque comme le chlorure de phényldiazonium. L'introduction d'un groupement méthyle diminuait au contraire cette propriété.

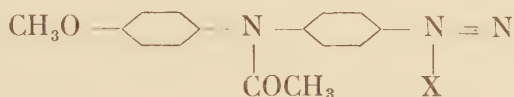
Tenant compte de ces considérations, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence du groupement méthoxyle CH_3O — sur la sensibilité à la lumière des sels diazoïques de la N-acétyle-p. amino-diphénylamine, espérant d'autre part obtenir des composés plus fortement colorés.

1. *D. Ch. G.* 1901, t. 34, p. 1668.

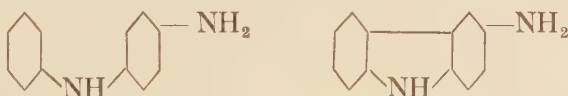
Nous avons préparé dans ce but des sels diazoïques o'méthoxylés :



et des sels diazoïques p'méthoxylés :



En étendant leurs considérations à d'autres substances, Ruff et Stein (1) avaient montré l'intérêt que présentait le 3-amino-carbazol au point de vue de la sensibilité à la lumière de ses sels diazoïques. Cette substance, qui ne diffère de la p. amino-diphénylamine que par sa liaison diphenylique :



peut comme cette dernière donner des dérivés N-substitués sur l'atome d'azote iminique.

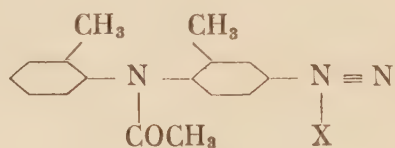
Les dérivés N-méthylé et N-benzoylé et leurs sels diazoïques ont fait l'objet de la suite de nos recherches.

Remarquons dès maintenant que tous ces sels diazoïques, comme ceux dérivant de la N-acétyl-p. amino-diphénylamine, possèdent incontestablement une structure de sel de diazonium normal, à moins

1. *Loc. cit.*

d'admettre des formules où l'anion serait fixé sur l'atome d'azote iminique, ce que nous avons cru devoir déjà rejeter, étant donné le manque absolu de basicité de ce même atome d'azote dans les divers cas considérés.

Comme complément aux résultats que nous avons obtenus avec ces différents composés, nous citerons encore les essais effectués à l'occasion d'un travail sur l'oo' ditolylamine (1), par lesquels nous tentions d'obtenir un sel diazoïque dérivant de la N-acétyl-p. amino-oo'ditolylamine :

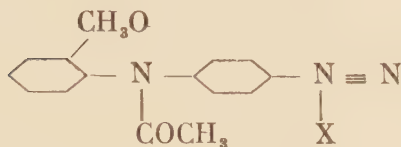


En soumettant le dérivé acétylé de l'oo'-ditolylamine à une nitration, nous n'avons pas pu aboutir au dérivé p. nitré cherché et le composé n'a pas pu en conséquence être isolé. Les essais n'ont d'ailleurs pas été plus fructueux en acétylant le dérivé p. nitré de l'oo' ditolylamine obtenu directement par condensation. Nous décrirons cependant à cette occasion quelques dérivés inconnus que nous avons pu isoler et étudier.

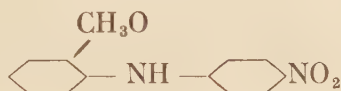
1. M. Battegay, H. Silbermann, J. Fischer : *Chimie et Industrie*, n° spécial, mars 1932, p. 525.

A. — Sels diazoïques dérivant
de la N-acétyle-p. amino-diphénylamine méthoxylée.

1° Dérivé o'méthoxylé.



La substance qui nous a servi de point de départ pour la préparation du composé est la 2'méthoxy-4 nitro-diphénylamine :



obtenue elle-même selon les indications d'Ullmann (1) par condensation de l'acide 1 chlore-4 nitro-benzène-6 sulfonique avec l'o-anisidine et élimination par hydrolyse du groupement sulfonique.

Ce dérivé a été ensuite acétylé par l'anhydride acétique en présence de chlorure de zinc, en appliquant le principe de la méthode décrite par F. Kehrman et E. Baumgartner (2) :

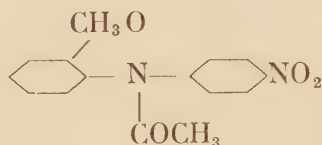
4,5 gr. de dérivé nitré sont traités par 12,5 gr. d'anhydride acétique au bain-marie pendant une heure et demie et en ajoutant de temps en temps un peu de chlorure de zinc pur en agitant. Après réaction, on verse dans de l'eau et lave plusieurs fois à

1. *D. Ch. G.*, 1909, t. 42, p. 1082.

2. *Helv. Ch. Acta*, 1926, t. 9, p. 673.

l'eau chaude le précipité qui est finalement filtré (5 gr.). On recristallise deux fois dans le benzène qu'on additionne d'un peu d'éther de pétrole. La substance constituée par des cristaux légèrement colorés en jaune fond d'une façon constante à 110-111°.

Le dérivé acétylé ainsi obtenu a été identifié par un dosage d'azote, dont les résultats concordent avec la formule :



DOSAGE D'AZOTE : subst. 6,370 mgr. : $v = 0,55$ cmc. ; $t = 20^\circ$; $p = 750$ mm., soit : 9,73 % N ; calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$; 9,79 % N.

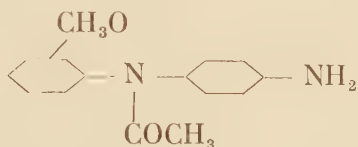
Le composé a été soumis à une réduction par le zinc et le chlorure d'ammonium en solution alcoolique diluée, en opérant d'après une méthode employée par Ullmann (1) :

5 gr. de dérivé nitré sont dissous dans 60 cmc. d'alcool à 50 % et la solution additionnée de 0,5 gr. de chlorure d'ammonium. On porte à ébullition et ajoute par petites portions 12 gr. de zinc (poudre à 50 %). Après encore une demi-heure d'ébullition, lorsque la solution s'est éclaircie, on filtre rapidement dans un flacon renfermant de l'eau additionnée d'un peu de bisulfite de soude pour éviter toute oxydation. On extrait au chloroforme, décolore par le noir animal et évapore à sec. Le résidu est recristallisé dans le benzène à trois reprises. Les cristaux, bien

1. *Loc. cit.*

qu'imparfaitement blanches, fondent cependant d'une façon constante à 126°-127°.

Cette amine encore inconnue a été identifiée par analyse :

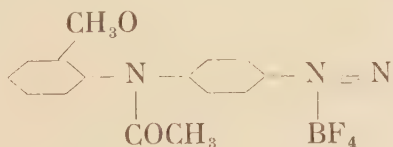


DOSAGE D'AZOTE : subst. 8,720 mgr. ; $v = 0,84$ cmc. ; $t = 20^{\circ}$; $H = 755$ mm., soit 10,92 % N ; calculé pour $C_{15}H_{16}O_2N_2$: 10,94 % N.

En soumettant le composé à une diazotation effectuée suivant la méthode habituelle par le nitrite de soude et l'acide chlorhydrique et en traitant la solution diazoïque par de l'acide fluoborique, le fluoborate de diazonium a pu être isolé facilement.

0,5 gr. de dérivé aminé sont diazotés à 0° en présence de 5 cmc d'acide chlorhydrique à 30 % environ, par la quantité strictement nécessaire de nitrite de soude en contrôlant la réaction avec du papier amido-ioduré. Puis on ajoute environ 1 cmc. d'acide fluoborique. Le sel diazoïque précipite lentement à l'état de petits cristaux qu'on filtre et lave à l'eau glacée.

Après recristallisation dans l'eau chaude s'effectuant sans décomposition si l'on ne dépasse pas 70°-80°, le dérivé est bien cristallisé et légèrement coloré en jaune. L'analyse concorde avec la formule :



DOSAGE D'AZOTE : subst. 4.900 mgr. ; $v = 0,50$ cmc. ; $t = 19^{\circ}$; $p = 756$ mm., soit 11,63 % N ; calculé pour $C_{15}H_{14}O_2N_3BF_4$: 11,83 % N.

Le composé est caractérisé par un point de fusion de 90° - 92° et se décompose à 98° - 100° . Sa solubilité dans l'eau est assez grande et les solutions sont nettement colorées en jaune. L'introduction du groupement $-OCH_3$ exerce donc, en position o' de la molécule, une action légèrement bathochrome. La sensibilité à la lumière du composé est un peu supérieure à celle du dérivé non méthoxylé. Là aussi l'introduction du groupement méthoxyle semble avoir une action favorable. La coloration jaune n'est pourtant pas assez prononcée pour pouvoir sans témoins de contrôle observer la fin de l'irradiation utile dans la reproduction par diazotypie.

Une solution aqueuse du composé, exposée à la lumière, se décompose en se décolorant progressivement avec un dégagement d'azote très net. Une fois décolorée, la solution ne donne plus lieu à aucune copulation.

Une solution fraîche ne copule d'ailleurs nettement qu'en milieu alcalin en formant avec le sel R par exemple un colorant rouge bleuté. En solution neutre ou acide, la copulation est très faible. Le composé se comporte à cet égard comme son congénère non méthoxylé. Il en est de même quant à l'action de la potasse qui ne donne lieu à aucun précipité avec une solution du sel diazoïque, mais conduit vraisemblablement à un diazotate, soluble dans les conditions de l'expérience.

2° Dérivé p'méthoxylé.



Ce dérivé s'obtient d'une façon absolument analogue à celle employée pour le dérivé o'méthoxylé. Nous ne répéterons donc que les grandes lignes du procédé.

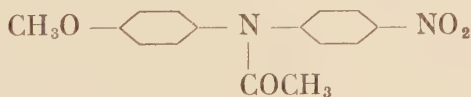
La 4' méthoxy-4 nitro diphenylamine :



a été acétylée suivant les principes de la méthode de F. Kehrmann et E. Baumgartner (1) :

13 g. de dérivé nitré sont traités par 35 g. d'anhydride acétique au bain-marie pendant deux heures en agitant et en additionnant de temps en temps la solution d'une petite quantité de chlorure de zinc pur. On verse dans de l'eau et lave le précipité formé à l'eau chaude à trois reprises. Le précipité (15 g.) est filtré et recristallisé trois fois dans le benzène additionné d'éther de pétrole. La substance constituée par des cristaux légèrement colorés en jaune fond d'une façon constante à 101°-102°.

Le dérivé N-acétylé, encore inconnu :



a été identifié par un dosage d'azote :

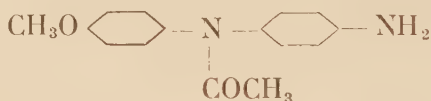
1. *Loc. cit.*

DOSAGE D'AZOTE : subst. 6,065 mg. ; $v = 0,535$ cmc. ; $t = 23^{\circ}$;
 $p = 740$ mm., soit 9,70 % N ; calculé pour $C_{15}H_{14}O_4N_2$:
9,79 % N.

Il a ensuite été réduit de la même manière que son congénère o'-méthoxylé :

8 g. du composé, dissous dans 105 cmc. d'alcool à 50 % sont additionnés de 1 g. de chlorure d'ammonium et le tout porté à l'ébullition. Puis on ajoute par petites portions 20 g. de zinc (poudre à 50 %). Après une demi-heure d'ébullition on filtre rapidement dans un flacon renfermant de l'eau bisulfitée. On extrait au chloroforme, concentre, décolore par le noir animal et additionne à chaud d'éther de pétrole. Au refroidissement la base cristallise. Après trois nouvelles recristallisations dans le benzène on obtient des cristaux, présentant un point de fusion constant de 123° - 124° .

La base qui résulte de cette réduction :



a été analysée :

DOSAGE D'AZOTE : subst. 8,815 mgr. ; $v = 0,85$ cmc. ; $t = 19^{\circ}$;
 $p = 750$ mm., soit 10,91 % N ; calculé pour $C_{15}H_{16}O_2N_2$:
10,94 % N.

et ensuite diazotée par la méthode habituelle :

0,5 gr. de dérivé aminé sont dissous dans 8 cmc. d'acide chlorhydrique 1/1, puis on ajoute goutte à goutte et à 0° , la quantité suffisante de nitrite de soude en solution à 10 % en contrôlant la réaction.

La solution diazoïque est additionnée d'acide fluoroborique et le fluoborate de diazonium peu soluble se sépare. Il peut être facilement purifié par recristallisation dans l'eau chaude. On l'obtient alors sous forme de belles aiguilles jaune citron, caractérisées par un point de décomposition de 138°.

Le composé :



a été identifié par analyse :

DOSAGE D'AZOTE : subst. 3,375 mgr. ; $v = 0,35$ cmc. ; $t = 19^\circ$, $p = 753$ mm., soit 11,78 % N ; calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{BF}_4$: 11,83 % N.

Sa sensibilité à la lumière est de l'ordre de celle du dérivé o'-méthoxylé, donc un peu supérieure à celle du dérivé non méthoxylé. L'influence du groupement méthoxyle- OCH_3 semble être par conséquent la même à ce point de vue en position ortho et para du second noyau. Une solution aqueuse à 0,2 % environ est décomposée par exposition à la lumière solaire pendant deux heures et demie environ. Cependant là aussi la coloration jaune n'est pas suffisante pour un emploi pratique, sans témoins de contrôle, en diazotypie.

Enfin, par copulation, avec le sel R par exemple, on obtient en milieu alcalin un colorant azoïque rouge violacé. En milieu neutre ou acide la copula-

tion n'a lieu que d'une manière très atténuée, comme pour les dérivés ortho et non-méthoxylé. Cette similitude subsiste également dans l'action des alcalis qui donnent vraisemblablement naissance à des diazotates solubles dans les conditions de l'expérience.

B. — Sels diazoïques dérivant du 3 amino-carbazol
N-substitué.

Les sels diazoïques dérivant du 3 amino-carbazol étudiés tout d'abord par Ruff et Stein (1), qui montrèrent notamment leur intérêt en diazotypie, firent dans la suite l'objet d'un travail plus approfondi effectué par Morgan et Read (2).

Ces auteurs ont montré à cette occasion l'analogie complète de propriétés qui existe entre ces sels diazoïques et ceux dérivés de la p. amino-diphénylamine.

Dès lors il nous a semblé intéressant d'étudier des sels diazoïques dérivant du 3-amino-carbazol N-méthylé ou N-benzoylé et de comparer leurs propriétés à celles du dérivé possédant un atome d'hydrogène mobile sur l'azote iminique.

Le dérivé N-éthylé a déjà été étudié par Morgan et Read (3).

Au sujet de sa sensibilité à la lumière, ces auteurs s'expriment textuellement de la façon suivante : « The

1. *Loc. cit.*

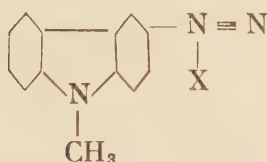
2. *Chem. Soc.*, 1922, t. 121, p. 2709.

3. *Chem. Soc.*, 1922, t. 121, p. 2716.

action of light on N-ethyl-carbazol 3 diazonium chloride was inappreciable ».

Le dérivé N-méthylé correspondant, de même que d'ailleurs le dérivé N-benzoylé, conduisent au contraire d'après nos propres essais, à des sels diazoïques éminemment sensibles à la lumière.

1° *Dérivé N-méthylé.*



La base qui correspond à ce sel diazoïque a été obtenue d'après les indications de H. Lindemann (1). Le carbazol est d'abord nitré en protégeant temporairement l'atome d'azote iminique par un groupement nitroso. Puis par dénitrosation on arrive au 3-nitro-carbazol qui recristallisé dans l'acide acétique forme des cristaux jaunes fondant à 210°. Ce composé est ensuite méthylé et finalement réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique.

La base recristallisée dans le benzène fond à l'état pur à 172°.

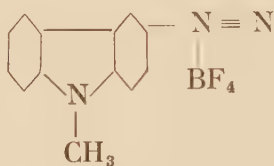
Elle a été soumise à la diazotation selon la méthode habituelle et le sel diazoïque isolé à l'état de fluoborate.

1,5 g. de base sont mis en fine suspension dans environ 10 cmc.

1. *D. Ch. G.*, 1924, t. 57, p. 557.

d'acide chlorhydrique à 30 %. Puis on ajoute goutte à goutte en maintenant la température en dessous de + 5° et en agitant, 10 cmc. de nitrite de soude en solution à 5 % en prenant soin d'opérer à l'abri d'une trop vive lumière. On filtre rapidement et additionne le filtrat jaune d'une solution d'acide fluoborique. On filtre le précipité jaune du sel diazoïque, lave à l'eau glacée et recristallise dans l'eau chaude.

Le sel se présente à l'état pur sous forme de petits cristaux jaune intense, possédant un point de décomposition de 158° et dont l'analyse correspond à la formule présumée :



DOSAGE D'AZOTE : subst. 7,445 mg ; $v = 0,935$ cmc. ; $t = 20^\circ$; $H = 744$ mm., soit 14,05 % N, calculé pour $C_{13}H_{10}N_3BF_4$: 14,23 % N.

Exposé à la lumière à l'état solide, le composé se décompose en peu de temps en verdissant fortement. Quoiqu'assez peu soluble dans l'eau, il fournit cependant des solutions franchement jaunes, un peu fluorescentes et très sensibles à la lumière. Une solution à 0,1 % environ est décomposée en plein soleil en moins d'une demi-heure et lorsque tout dégagement d'azote a cessé ne donne plus lieu à aucune copulation. La solution est alors décolorée, mais contient en suspension des produits de décomposition gris ver-

dâtre en trop faible quantité pour être facilement identifiés.

En ce qui concerne la copulation, ce sel diazoïque ne copule ni en milieu neutre, ni en milieu acide. En présence d'un excès de soude la copulation est lente ; elle est plus rapide et plus nette en présence de carbonate de soude. Les colorants formés avec le β naphthol et le sel R sont rouge violacé, avec la résorcine on obtient un orangé.

Par ailleurs le composé traité en solution par de la potasse, à basse température, ne donne aucun précipité et se comporte, en apparence du moins, comme un sel de diazonium normal, en formant vraisemblablement un diazotate relativement soluble. Une observation en désaccord avec ce fait avait été effectuée par Morgan et Read (1) à propos du dérivé N-éthylé correspondant.

Par traitement d'une solution de ce dernier avec de l'ammoniaque, les auteurs obtiennent un précipité brun mal défini, qu'ils considèrent comme un diazo-oxyde externe :



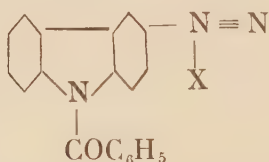
Nous avons répété cette expérience avec le dérivé N-méthylé et constaté également une précipitation lente. Mais comme les sels diazoïques peuvent donner des produits de copulation avec l'ammoniaque, nous

1. *Loc. cit.*

préférons nous en tenir à l'action de la potasse qui ne donne aucun précipité.

En ce qui concerne la divergence de ces résultats avec ceux que présente le dérivé N-éthylé, nous la considérons comme provisoirement inexplicable et nous nous proposons de répéter les mêmes expériences sur un N-éthylecarbazol dont nous n'avions pu disposer jusqu'à présent.

2^o Dérivé N-benzoylé.



La benzoylation du carbazol étant plus aisée que son acétylation, nous avons eu recours au N-benzoylcarbazol que nous avons ensuite nitré en opérant d'après les indications de G. Mazzara (1).

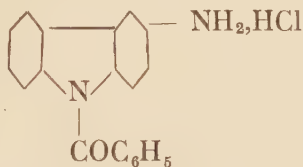
Le dérivé nitré a ensuite été réduit par le zinc et le chlorure d'ammonium en milieu alcoolique dilué :

5 g. de dérivé nitré sont dissous dans 225 cmc. d'alcool additionnés de 75 cmc. d'eau; on ajoute 1 gr. de chlorure d'ammonium et 20 g. de zinc (poudre à 50 %) par petites portions. Après une heure d'ébullition on filtre rapidement dans de l'eau bisulfitée. Le précipité qui se forme est vraisemblablement un sel complexe de la base et de zinc. Par traitement avec une solution de carbonate de soude la base est libérée et peut être

1. *D. Ch. G.*, 1891, t. 24, p. 278.

extraite à l'éther. L'extrait étheré desséché sur du sulfate de soude anhydre est évaporé à sec et le résidu recristallisé dans le benzène. Après trois recristallisations le point de fusion n'est pas encore constant (134°-139°).

La base est trop altérable et se colore à l'air en rose violet. Aussi avons-nous eu recours à son chlorhydrate pour l'identifier. Celui-ci se sépare facilement lorsqu'on agite une solution étherée de la base avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le chlorhydrate ainsi préparé peut être purifié par recristallisation dans l'eau bouillante et se présente alors sous forme d'une poudre blanche ;



DOSAGE D'AZOTE : subst. 5,285 mg ; $v = 0,40$ cmc. ; $t = 19^{\circ}$; $p = 752$ mm., soit 8,58 % N ; calculé pour $C_{19}H_{15}ON_2Cl$: 8,67 % N.

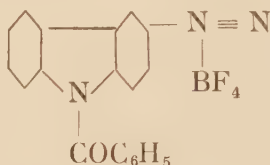
DOSAGE DE CHLORE : subst. 0,3562 g. ; Cl Ag pesé : 0,1616 g. soit 11,23 % Cl ; calculé pour $C_{19}H_{15}ON_2Cl$: 11,01 % Cl.

Le chlorhydrate a été ensuite soumis à la diazotation et le sel diazoïque isolé à l'état de fluoborate :

1 g. de chlorhydrate est mis en suspension dans 16 cmc. d'acide chlorhydrique 1/1 et le mélange additionné goutte à goutte de 6 cmc. de nitrite de soude en solution à 10 % en maintenant la température au-dessous de $+5^{\circ}$. La solution est alors filtrée rapidement dans un endroit sombre et le filtrat

additionné d'acide fluoborique. Le sel diazoïque se sépare sous forme d'aiguilles faiblement colorées en jaune.

Le fluoborate, peu soluble dans l'eau, s'y laisse cependant facilement recristalliser et se présente alors sous forme de cristaux jaune clair, caractérisés par un point de décomposition de 155° . L'analyse concorde avec la constitution présumée.



DOSAGE D'AZOTE : subst. 4,905 mgr. ; $v = 0,46$ cmc. ; $t = 19^{\circ}$; $p = 742$ mm., soit 10,72 % N ; calculé pour $C_{19}H_{12}ON_3BF_4$: 10,90 % N.

Le composé donne des dissolutions aqueuses jaunes, cette coloration est cependant insuffisante pour permettre, sans témoins de contrôle, un emploi pratique du produit en diazotypie,

La décomposition photochimique d'une solution acide est décelée par un dégagement d'azote assez rapide. En même temps il se forme un trouble dû vraisemblablement aux produits de la réaction. Mais étant donné les faibles quantités mises en jeu par suite du manque de solubilité du sel diazoïque, nous n'avons pas pu les identifier. La durée de la décomposition en pleine lumière solaire est pour une solution à 0,05 % d'une demi-heure environ.

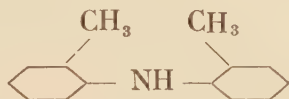
En ce qui concerne la copulation, celle-ci n'a lieu

qu'en milieu alcalin, d'une façon assez lente. Les colorants azoïques obtenus avec le β naphтол et le sel R sont rouge violacé ; avec la résorcine on a une nuance orangée.

Remarquons en dernier lieu que la potasse ne donne aucun précipité avec une solution du sel diazoïque maintenue à basse température.

C. — Essais relatifs à l'oo'-ditolylamine.

L'oo'-ditolylamine



décrite par différents auteurs (1) comme un liquide incristallisable a pu être isolée (2) à l'état de solide bien cristallisé, constituant des paillettes blanches, brillantes et douées d'une légère fluorescence bleue. Le composé pur fond nettement à 52-53° et bout sous 23 mm. à 192°.

DOSAGE D'AZOTE : subst. 9,241 mgr. ; $v = 0,596$ cmc. ; $t = 20^{\circ}$; $p = 740$ mm., soit 7,31 % N ; calculé pour $C_{14}H_{15}N$: 7,11 % N.

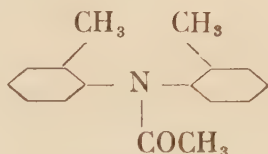
La benzylation et l'acétylation du dérivé, quoique très laborieuses, conduisent, avec de mauvais rende-

1. Girard et Willm : *Bull. Soc. Chim.*, 1876, t. 25, p. 248 ; Merz et Müller : *D. Ch. G.*, 1888, p. 547 ; Wieland et Süsser : *Liebigs Annalen* 1912, t. 392, p. 176.

2. M. Battegay, H. Silbermann, J. Fischer : *Chimie et Industrie*, n° spécial de mars 1932, p. 525.

ments il est vrai, aux dérivés acylés correspondants.

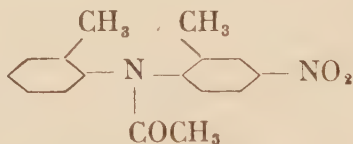
Le dérivé N acétylé



a d'ailleurs pu être obtenu également par condensation de l'acéto-o-toluidide avec l'o-bromotoluène d'après la méthode employée par Wieland et Süsser (1). Dans les deux cas on l'obtient sous forme de prismes blancs fondant d'une façon constante à 89-90°.

DOSAGE D'AZOTE : subst. 8,032 mg. ; $v = 0,426$ cmc. ; $t = 17^\circ$; $p = 739$ mm. ; soit 6,07 % N ; calculé pour $C_{16}H_{17}ON$: 5,85 %.

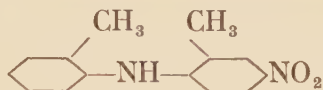
Nous avons tenté la nitration de l'acétyle oo'ditolylamine dans le but d'arriver au dérivé p. nitré, qui par réduction devait mener au dérivé aminé et par la suite à son sel diazoïque :



La nitration effectuée en milieu d'acide acétique glacial avec la quantité calculée d'acide nitrique n'a cependant pas permis d'aboutir à un dérivé p. nitré bien déterminé, mais a conduit au contraire à une masse visqueuse impossible à purifier. Nous pensions

1. *Loc. cit.*

par une autre voie arriver au composé recherché par l'acétylation de la p. nitro-oo'ditolylamine :



Cette substance encore inconnue, a été obtenue directement par condensation du 2-chlore 5-nitro-toluène (8 g.) avec un excès d'o-toluidine (26 g.) en présence de carbonate de potassium (6 g.) et d'un peu d'iode et de cuivre comme catalyseur pendant dix heures au reflux à ébullition et en chauffant directement à flamme nue. Après distillation à la vapeur d'eau de l'excès d'o-toluidine et du 2 chlore-5 nitro-toluène non entré en réaction, le composé se présente après extraction à l'éther et recristallisation dans l'alcool sous forme d'aiguilles jaune canari (6 g.) caractérisées par un point de fusion constant de 189°-190°.

DOSAGE D'AZOTE : subst. 5,480 mg. ; $v = 0,560$ cmc. ; $t = 19^{\circ}$; $p = 747$ mm., soit 11,51 % N ; calculé pour $C_{14}H_{14}O_2N_2$: 11,56 % N.

En ce qui concerne l'acétylation de ce composé, celle-ci n'a également pas abouti au composé recherché. Malgré un traitement de sept heures avec un excès d'anhydride acétique, soit en présence de chlorure de zinc, soit en présence d'acétate de soude, le produit de départ est récupéré dans les différents essais.

En dernier lieu nous avons eu recours au colorant azoïque dérivant de l'oo'ditolylamine :



et qui est analogue à l'orangé IV obtenu avec la diphenylamine, pensant, après l'avoir acétylé, le scinder par une réduction pour arriver au dérivé p.aminé. Ce colorant a été obtenu [par copulation de l'acide sulfanilique diazoté (2,6 g.) en suspension alcoolique (12,5 cmc.) avec de l'oo'ditolylamine finement pulvérisée (2,2 g.) en présence d'acide chlorhydrique (0,6 g.). Le produit de copulation est dans ces conditions l'acide libre du colorant, substance de couleur gris-violet (4,5 g.) peu soluble dans l'eau. Par traitement de sa solution aqueuse avec une solution de chlorure de calcium on obtient le sel de calcium assez peu soluble dans l'eau. Ce sel, de couleur rouge orangé, se trouve à l'état hydraté.

DOSAGE D'EAU : $\text{H}_2\text{O} = 11,75\%$;
calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}\text{Ca}\frac{1}{2}$, $3\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 11,89\%$.

Par chauffage à l'étuve à 110° le composé perd son eau de cristallisation et prend alors la coloration jaune orangé de l'orangé IV.

L'analyse du composé anhydre donne les valeurs suivantes :

DOSAGE D'AZOTE : subst. 8,435 mg. ; $v = 0,745$; $t = 17^\circ$;
 $p = 749$ mm., soit $10,26\%$ N ; calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}\text{Ca}\frac{1}{2}$:
 $10,47\%$ N.

DOSAGE DE CALCIUM : subst. 0,4252 g. ; Ca O pesé 0,0295 g. ;
soit 4,95 % Ca ; calculé pour $C_{20}H_{18}O_3N_3S$ Ca $\frac{1}{2}$: 4,99 % Ca.

Des teintures comparatives sur laine indiquent qu'à pourcentage égal ce colorant donne des nuances moins intenses que l'orangé IV. Comme ces dernières, ces teintures virent au violet avec les acides.

En ce qui concerne l'acétylation du composé, nous ne sommes pas arrivés à la réaliser. Une action même prolongée d'anhydride acétique en excès n'a pas permis l'obtention du dérivé N-acétylé correspondant.

CHAPITRE IV

Etude spectrophotométrique.

Depuis Hartley la spectrophotométrie est d'usage courant pour établir certains rapports entre la constitution d'un composé et son spectre d'absorption.

Nous avons pensé que l'étude et la comparaison des courbes d'absorption des sels diazoïques que nous venons d'étudier donneraient des indications supplémentaires confirmant les conclusions auxquelles nous sommes arrivés.

Hantzsch et Lifschitz (1) dans une étude systématique de différents composés diazoïques et azoïques ont établi notamment qu'en général les sels de diazonium ne possèdent qu'une seule bande d'absorption située dans l'ultra-violet. Les composés azoïques au contraire, de même que les quinonediazides, sont caractérisés par une bande supplémentaire située vers ou dans le visible. Il y a donc une différenciation très nette entre ces derniers composés et les sels de diazonium normaux. Les auteurs ont entre autres étudié l'absorption des sels diazoïques colorés tels que les

1. *D. Ch. G.*, 1912, t. 45, p. 3011.

chlorures de diazofluorène, d' α diazonaphtalène et le sulfate diazoïque dérivant de la p. aminodiphénylamine. Les courbes correspondantes ne présentent jamais de maximum d'absorption situé dans le visible. En général il n'y a qu'une seule bande dans l'ultraviolet, mais qui empiète en partie sur la région visible du spectre. C'est le cas pour le sulfate diazoïque de la p. aminodiphénylamine.

Parfois il apparaît une petite bande supplémentaire, mais dans l'ultraviolet extrême ; le chlorure d' α diazonaphtalène possède un spectre d'absorption de ce genre.

Nous donnons les courbes établies par Hantzsch et Lifschitz pour le sulfate diazoïque dérivant de la p. aminodiphénylamine et pour la p. quinonediazide. On voit que leur allure est nettement différente.

Par ailleurs nous avons essayé d'établir les rapports qui existent entre les courbes d'absorption du fluoborate diazoïque dérivant de la p. aminodiphénylamine et de celui dérivant de la N-acétyl-p. aminodiphénylamine. Comme complément nous avons également établi les courbes d'absorption des autres sels diazoïques étudiés dans ce travail.

Le principe de la mesure spectrophotométrique dans l'ultraviolet que nous avons appliqué, a été décrit par M. F. Vlès (1). Il consiste à prendre sur le même cliché photographique deux séries entrecroisées de spectres, l'une avec une solution de concentration

1. *Archives de Physique biologique*, août 1925, p. 221.

connue de la substance à examiner et l'autre avec le solvant pur, en observant toujours le même temps de pose pendant l'opération. On varie progressivement et en sens inverse, au moyen d'un diaphragme rectangulaire placé sur la lentille du collimateur, les intensités du flux lumineux pour chaque série. Après développement du cliché, on détermine pour chaque paire de spectres « solvant et substance » les points d'égalité de noircissement.

A chacun de ces points pour la radiation correspondante ayant une intensité I_0 à l'entrée de la solution, I à la sortie de celle-ci et I' en arrivant sur la plaque, on a :

$$\text{Pour le spectre solvant : } \frac{I'}{I_0} = a. S.$$

$$\text{Pour le spectre substance : } \frac{I'}{I} = a. S_0$$

$$\text{d'où : } \frac{I}{I_0} = \frac{S}{S_0}$$

S et S_0 désignant la surface des diaphragmes et a une constante.

Comme le diaphragme rectangulaire ne varie que suivant une seule de ses dimensions, cette expression peut s'écrire :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{L}{L_0}$$

L et L_0 désignant les longueurs variables du diaphragme. La loi de Beer :

$$I = I_0 \cdot 10^{-Kcl}$$

permet de calculer le coefficient d'absorption K :

$$K = \frac{\text{colog } \frac{I}{I_0}}{c. l}$$

On connaît en effet $\frac{I}{I_0}$ donné par la lecture des diaphragmes, c qui est la concentration en grammes par cmc. et l l'épaisseur en cm. de la couche traversée.

On établit la courbe d'absorption en portant en abscisse les longueurs d'onde mesurées sur le cliché et en ordonnée les coefficients d'absorption K calculés qui y correspondent.

Toutes nos mesures ont été faites sur des solutions aqueuses. De plus, étant donné l'altérabilité de ces solutions à la lumière ultra-violette, nous avons renouvelé la solution pour chaque spectre en nous servant d'une solution-mère maintenue dans l'obscurité et de concentration déterminée par des essais préliminaires afin d'obtenir sur le cliché les points les plus caractéristiques de la courbe. Dans la plupart de nos essais cette concentration était de 0,00002 gr. par cmc., soit 20 mgr. par litre.

Nous avons exécuté nos essais avec un spectrophotomètre de Jobin et Yvon, construit selon les indications de F. Vlès, dans la partie du spectre comprise entre 5.000 et 2.200 angström, en nous servant comme source lumineuse d'un arc au mercure Gallois (220 volts, 3 ampères). Le châssis de l'appareil contient des plaques de 9×24 cm. (plaque Lumière S. E.) susceptibles de recevoir vingt-deux spectres successifs,

soit onze paires de spectres contigus. L'appareil est réglé de façon à obtenir le maximum de netteté des clichés. Nous avons employé une fente de 0,2 mm. et des temps de pose de 75" mesurés au chronomètre.

Le pointage des clichés se fait en tenant les plaques au-dessus d'un verre dépoli fortement éclairé en-dessous et en identifiant par interpolation les points d'égalité de noircissement au moyen d'un étalon du spectre de l'arc au mercure.

**A. — Absorption des sels diazoïques dérivant
de la p. amino-diphénylamine
et de la N-acétyle-p. amino-diphénylamine.**

Nous avons étudié l'action des fluoborates en solution aqueuse.

La courbe d'absorption (1) qui correspond au fluoborate diazoïque dérivant de la p. amino-diphénylamine présente une seule bande, dont le maximum est situé à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 3.800 \text{ \AA}$ environ pour un coefficient d'absorption $K = 58 \cdot 10^3$ environ. Ceci est en parfait accord avec la courbe du sulfate établie par Hantzsch et Lifschitz, où ces auteurs situent le maximum à $3.800 \text{ \AA}$ environ.

L'anion ne semble par conséquent pas intervenir dans l'absorption.

La branche ascendante de la courbe du fluoborate est située en partie dans la région visible du spectre,

1. Les courbes sont données à la fin du travail.

ce qui explique la coloration jaune intense du composé.

En ce qui concerne le dérivé N-acétylé, sa courbe présente également une seule bande d'absorption mais située entièrement dans l'ultra-violet, son maximum est à $\lambda_{\max} = 3450 \text{ \AA}$ pour $K = 36.10^3$ environ. Son allure générale est sensiblement la même que celle du dérivé non acétylé. L'introduction du groupement acétyle sur l'azote iminique n'exerce donc qu'un effet hypsochrome sans changer les traits caractéristiques de la courbe, comme cela devrait être le cas si les deux composés possédaient une structure différente.

B. — Absorption des sels diazoïques dérivant de la N-acétyle-p. amino-diphénylamine o' et p'méthoxylée.

Les courbes d'absorption des deux dérivés sont très semblables. Comparées à celle de leur substance mère non méthoxylée, leur maximum d'absorption est à peine déplacé vers le visible. Par contre il apparaît une petite bande supplémentaire située vers $2700 \text{ \AA}$. Cette dernière est due sans aucun doute au groupement méthoxyle introduit dans la molécule. La bande d'absorption principale ou bande d'absorption diazoïque proprement dite, pour employer une expression de Hantzsch, présente un maximum caractérisé par les nombres suivants :

1° Dérivé o' méthoxylé : $\lambda_{\max} = 3.500 \text{ \AA}$ pour $K = 37.10^3$.

2° Dérivé p' méthoxylé : $\lambda_{\max} = 3.500 \text{ \AA}$ pour $K = 37.10^3$.

C. — Absorption des sels diazoïques dérivant
du 3 amino-carbazol N-substitué.

1° Dérivé N-méthylé

La courbe d'absorption de ce sel diazoïque présente deux bandes bien distinctes. La première, qui empiète en partie sur le visible et a son maximum à $\lambda_{\max} = 3.800 \text{ \AA}$ pour $K = 37.10^3$, explique la coloration jaune prononcée du composé. La deuxième bande a son maximum à $\lambda_{\max} = 2.700 \text{ \AA}$ pour $K = 61.10^3$.

2° Dérivé N-benzoylé.

La courbe d'absorption ne présente qu'une seule bande avec un maximum de $\lambda_{\max} = 3.600 \text{ \AA}$ pour $K = 47.10^3$.

Conclusion.

L'étude présente essaie de montrer que la constitution des sels diazoïques dérivant de la p. amino-diphénylamine répond, contrairement à certaines affirmations, à celle attribuée aux sels de diazonium normaux.

La comparaison chimique avec des dérivés de la p. amino-diphénylamine pour lesquels la théorie ne permet pas d'autre représentation schématique que celle répondant à un sel de diazonium ordinaire, ne laisse subsister aucun doute à ce sujet.

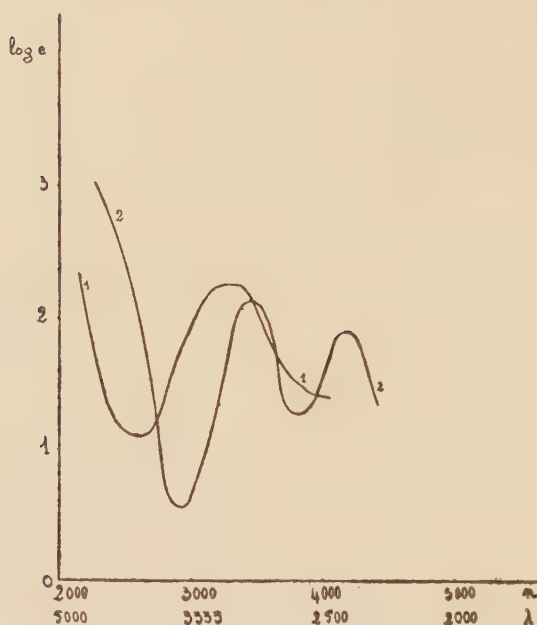
Le dérivé diazoïque qui prend naissance dans le traitement alcalin du sel diazoïque dérivant de la p. amino-diphénylamine et que certains auteurs croient devoir considérer comme une quinonediazide, répond à notre avis à une diazoimine cyclique interne. Comme toute diazoimine, elle reconstitue par addition d'acide le sel de diazonium normal.

Ces déductions se trouvent d'ailleurs confirmées par l'étude spectrophotométrique.

Contrairement aux indications de la littérature, l'oo' ditolylamine décrite comme un liquide a pu être obtenue à l'état cristallisé.

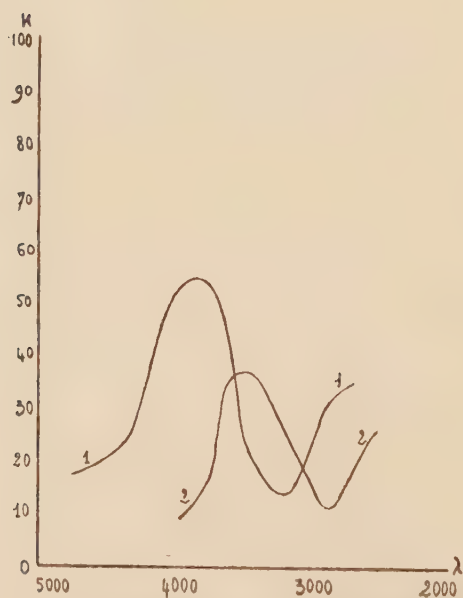
Le colorant correspondant à l'orangé IV qui en dérive, possède sensiblement les mêmes propriétés que ce dernier tout en donnant des nuances un peu moins vives.

COURBES



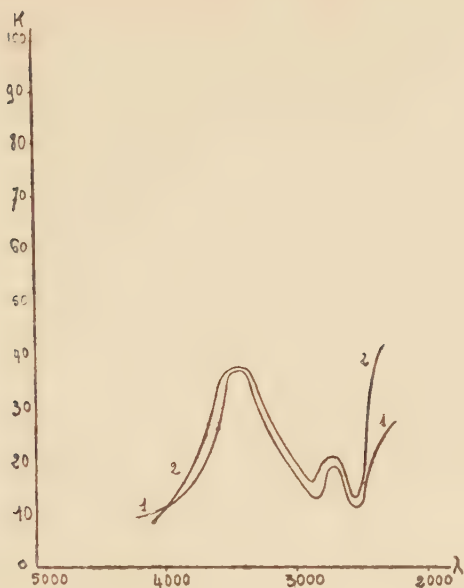
1. Courbe d'absorption de $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot HSO_4$ (Hantzsch)

2. Courbe d'absorption de $O_2C_6H_4 \cdot NH$ (Hantzsch)

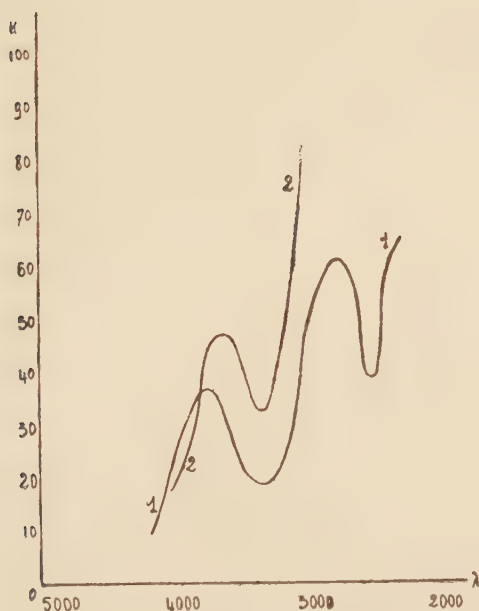


1. Courbe d'absorption de $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot BF_4$

2. Courbe d'absorption de $C_6H_5 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot BF_4$
 $CO \cdot CH_3$

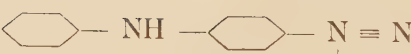
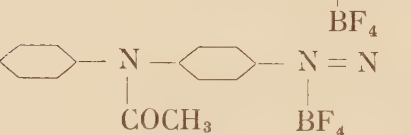
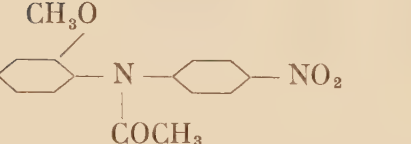
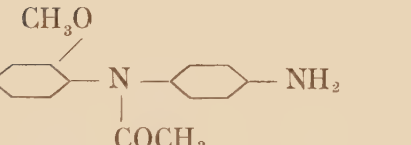
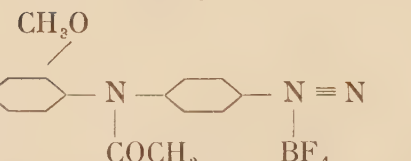
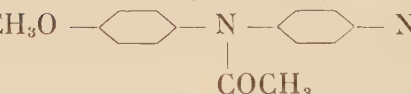
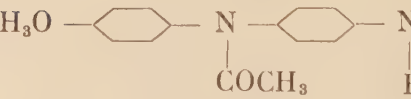


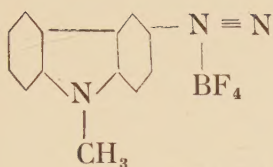
1. Courbe d'absorption de $\text{o-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-N-C(=O)-CH}_3\text{-N}_2\text{-BF}_4$
 2. Courbe d'absorption de $\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-N-C(=O)-CH}_3\text{-N}_2\text{-BF}_4$



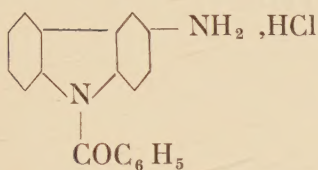
1. Courbe d'absorption de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(C}_6\text{H}_5\text{)-N}_2\text{-BF}_4$
 2. Courbe d'absorption de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CO-C}_6\text{H}_5\text{)-N}_2\text{-BF}_4$

COMPOSÉS NOUVEAUX DÉCRITS
DANS LE PRÉSENT TRAVAIL

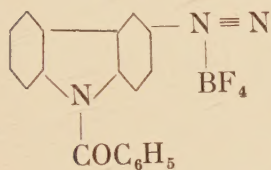
	Pd = 140°
	Pd = 128°
	Pf = 110°-111°
	Pf = 126°-127°
	Pd = 98°-100°
	Pf = 101°-102°
	Pf = 123°-124°
	Pd = 138°



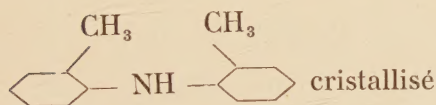
Pd = 158°



Pf (base) = 134°-139°

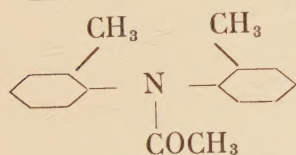


Pd = 155°

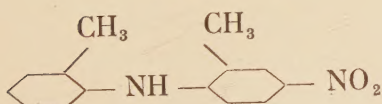


cristallisé

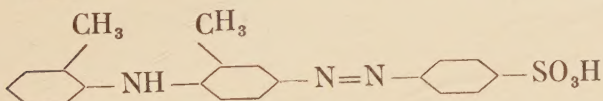
Pf = 52°-53°



Pf = 89°-90°



Pf = 189°-190°



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Application de l'effet Raman à la chimie minérale

Vu et approuvé :

Paris, le 25 juin 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

